

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-169612

(43)Date of publication of application : 29.06.1990

(51)Int.Cl.

C08F297/04

(21)Application number : 63-323267

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.12.1988

(72)Inventor : IKEMATSU TAKESHI  
KISHIMOTO YASUSHI  
MIYAMOTO KOICHI

## (54) PRODUCTION OF SHAPE MEMORY RESIN MOLDING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title molding of excellent shape memory properties without the necessity for any special operation for shaping, such as crosslinking, by molding a block copolymer having a specified structure under specified conditions and remolding the obtained molding under specified conditions.

CONSTITUTION: A block copolymer of a weight-average MW of 10000-1000000, having an A-B-A block structure in the polymer chain, wherein block A is a polymer comprising a vinylaromatic compound homopolymer, a copolymer thereof with another vinylaromatic compound or a conjugated diene compound, or a hydrogenation product thereof and having a glass transition point  $\geq 50^{\circ}$  C, and block B is a polymer comprising a conjugated diene compound or a copolymer thereof with another conjugated diene compound or a vinylaromatic compound, wherein at least 50mol% of the unsaturated bonds of the conjugated diene units are hydrogenated to give a degree of a crystallinity  $\geq 5\text{wt.}\%$  and at least 50wt.% of the crystal can melt at a temperature below the glass transition point of block A. The block copolymer is molded into a desired shape at a temperature above the glass transition point of block A and remolded into a shape different from that of the above at a temperature lower than its glass transition point.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-169612

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 297/04

識別記号  
MRE

庁内整理番号  
7142-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月29日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑮ 発明の名称 形状記憶性樹脂成形体の製造方法

⑯ 特 願 昭63-323267

⑰ 出 願 昭63(1988)12月23日

⑱ 発 明 者 池 松 武 司 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 岸 本 泰 志 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 宮 本 浩 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
㉑ 代 理 人 弁理士 野崎 鏡也

明 細 書

1. 発明の名称

形状記憶性樹脂成形体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 重合体連鎖中に、少くとも下記に特定する重合体ブロックA及びBから成るA-B-Aブロック構造を含む重量平均分子量10,000~1,000,000の範囲のブロック共重合体を、Aブロックのガラス転移温度を越える温度で所望の形状に成形し、次いでAブロックのガラス転移温度未満で上記形状とは異なる形状に再成形することを特徴とする形状記憶性樹脂成形体の製造方法。

ここにAブロックはビニル芳香族化合物の単重合体、ビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物との共重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体、もしくはそれらの水素付加物から成り、50℃以上のガラス転移温度を有することを特徴とするブロックである。なお各Aブロックは同一構造でも、異なる構造でも構わな

い。Bブロックは共役ジエン化合物の単重合体、共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体、もしくは共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物の共重合体から成り、その共役ジエン単位の不飽和結合の50モル%以上が水素付加物であり、25℃における結晶化度がB重合体ブロックの5重量%以上、かつその結晶の少くとも50重量%はAブロックのガラス転移温度未満で溶融するものであることを特徴とする重合体ブロックである。

2. 所望の形状に成形した成形体を、上記Aブロックのガラス転移温度未満で、かつ上記Bブロックの25℃における結晶の少くとも50重量%が溶融する温度範囲で、上記形状とは異なる形状に再成形することを特徴とする請求項1記載の形状記憶性樹脂成形体の製造方法。

3. ブロック共重合体が、一般式

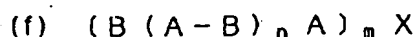
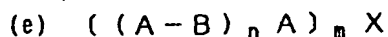
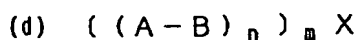


もしくは(c)  $B(A-B)_n A-B$ で示される鎖状ブロック構造を有することを特徴とする請求

項1又は2記載の形状記憶性樹脂成形体の製造方法。

ここにnは1以上、10以下の整数であり、各Aブロックおよび各Bブロックは前記の通りのものであり、それぞれ同一構造でも、異なる構造でも構わない。

#### 4. ブロック共重合体が、一般式



もしくは、(g)  $(B(A-B)_n A)_m X$ で示される星形ブロック構造を有することを特徴とする請求項1又は2記載の形状記憶性樹脂成形体の製造方法。

ここにnは1以上、10以下の整数であり、mは2以上、10以下の整数であり、Xは末端カップリング剤であり、各Aブロックおよび各Bブロックは前記の通りのものでありそれぞれ同一構造でも、異なる構造でも構わない。

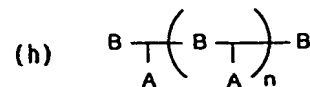
#### 5. ブロック共重合体が、一般式

##### [従来の技術]

形状記憶特性を有する材料としては、形状記憶合金が既に広く知られている。この種の例としては、Cu-Al-Ni合金、Au-Cd合金、In-Tl合金、Ni-Ti合金等がある。これらの形状記憶合金は感熱性の優れた形状記憶特性を有するものの、素材が非常に高価であるか、又は形状記憶特性を発揮させるための熱処理もしくは加工が必ずしも容易でないため、現在のところ特殊な用途以外に広く用いられるには到っていない。

これに対して、感熱性の形状記憶性能を有する樹脂も既に数種の高分子が公知になっている。これらは構造上、常温を越える適度な融点もしくはガラス転移温度をもつ重合体の架橋物、または、常温を越える適度な融点もしくはガラス転移温度と著しく高い分子量を有す重合体の冷間加工物とに分類できる。

一般にガラス転移温度もしくは融点以下の温度域にある高分子材料は分子鎖の熱運動が拘束され



て示されるグラフト型のブロック構造を有することを特徴とする請求項1又は2記載の形状記憶性樹脂成形体の製造方法。

ここにnは1以上、10以下の整数であり、各Aブロックおよび各Bブロックは前記の通りのものでありそれぞれ同一構造でも、異なる構造でも構わない。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### [産業上の利用分野]

本発明は感熱性の形状記憶特性に優れた形状記憶性樹脂成形体の製造方法に関するものである。

くわしくは、本発明は特定構造のブロック共重合体を、プラスチックに対して用いられる通常の加工法により成形加工した後、特定の温度領域で変形し、冷却することによりその歪みを凍結することによって得られた感熱性に優れた形状記憶特性を示す形状記憶性樹脂成形体の製造方法に関するものである。

ていて、硬い樹脂としての性質を示す。しかし、これをガラス転移温度以上もしくは融点以上に加熱すると、いわゆるゴム状物質になる。この種の温度依存性は全ての高分子材料に共通の性質である。実用性という観点からは、ガラス転移温度もしくは融点の温度領域、塑性変形のし易さなどの考慮すべき点は多々あるものの、歪みが緩和されない程度に何らかの実質的な架橋点を持つほとんどの高分子材料は、ある程度の形状記憶性を持つといえる。

すなわち、各種の成形法により、ある種の高分子の樹脂成形物を作製し、成形後に形状を保持するために架橋反応を行う。この成形物をそのガラス転移温度もしくは融点以上に昇温し、変形を与え、変形を与えたまま温度をガラス転移温度もしくは融点以下に降下させると、その歪みが保持される。これはガラス転移温度もしくは融点以下の温度において、分子鎖の熱運動が拘束を受け、歪みが凍結されてしまうためである。この変形した成形物を再度、分子鎖の熱運動が可能になるガラ

ス転移温度もしくは融点以上の温度に加熱すると、歪みが解放されて元の形状に回復することになる。

この種の形状記憶樹脂として、結晶性ポリオレフィンの架橋物（米国特許3086242号）、結晶性トランスポリイソプレンの架橋物（特開昭61-16956号）、結晶性トランスポリブタジエンの架橋物（米国特許3139468号）等が公知である。ポリオレフィンの中でも、特に結晶性ポリエチレンの架橋物は、熱収縮性チューブ等の用途に実用化されている。しかし、これらの結晶性重合体においては架橋により結晶化を阻害させないため、重合体が結晶化した状態で低温加硫もしくは放射線照射などにより架橋を行わさせる必要がある等、形状記憶特性を発揮させるための特殊の操作が必要であり、この種の形状記憶樹脂は、特定の用途を除いて広く用いられるには到っていない。

また、重合体が著しく高分子量の場合、ガラス転移温度以上の温度においても、重合体分子鎖のからみ合いが実質的な架橋点となって歪みが緩和されず、形状記憶機能を発現する。この種の形状

ブタジエンから成る結晶性ブロック共重合を含む形状記憶性樹脂が挙げられる。この樹脂は汎用的プラスチック加工機による加工が十分可能で、かつ優れた形状記憶性を達成している。しかしながら、この形状記憶性樹脂は重合体鎖中に多くの不飽和結合を含むものであるため、工業用途を考えた場合耐熱性や耐候性に問題を残すものであった。

その他にも高分子材料の形状をpH調整、キレート形成、酸化還元反応等の化学エネルギーを利用して等温的に可逆変形させる方法、高分子材料に光官能基の光反応を利用して等温的に可逆変化する等方法も知られているが、広く実用化されるには到っていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、従来の形状記憶性材料にみられる上記した諸欠点、すなわち、射出成形、押出成形などの汎用的プラスチック加工法の適用が困難で、低温架橋反応のような特殊な操作を必要とする結果、取り扱いが煩雑になるという問題点を解決し、かつ耐熱性、耐候性等の樹脂材料としての性能に

記憶性樹脂の例として、ポリノルボルネン（特開昭59-53528号）、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、AB樹脂等が知られている。

しかしこの種の重合体は形状記憶機能を充分発現しようとする、分子量を著しく高分子量（例えば2,000,000以上）にする必要があり、この場合必然的に重合体の流動性が大幅に低下し、射出成形や押出成形等の汎用的プラスチック加工機による加工が極めて困難なものとなる。また、これよりも分子量を低めに設定して、冷間加工（ガラス転移温度以下の温度で変形）する技術もあるが、特殊な操作を必要とし、かつ加工生産性が劣るなど困難な問題を有するものであり、やはり広く用いられるに到っていない。

これらの重合体を用いる従来技術に必然であった加工性における問題点を解決する新しい考え方の技術として、ブロック共重合体を利用する形状記憶性樹脂も既に関連されている。この例としては特開昭62-275114号公報に開示されたスチレン、

も優れた形状記憶性樹脂成形体の製造方法を提供しようとするものである。

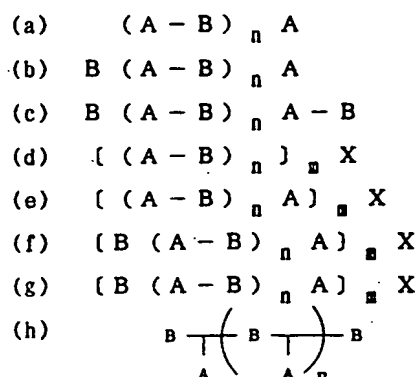
〔課題を解決するための手段および作用〕

本発明者は前記課題を解決するため感熱性の形状記憶性樹脂成形体の製造方法について鋭意検討した結果、特定の構造を有するブロック共重合体を、射出成形、押出し成形等の汎用的プラスチック加工機により加工、成形した後、特定の条件下に上記形状とは異なる形に再成形した成形体が、架橋反応等の形状付与のための何らの特殊な操作を必要とせず、極めて優れた形状記憶性能を有することを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は重合体連鎖中に、少なくとも下記に特定する重合体ブロックA及びBから成るA-B-Aブロック構造を含む重量平均分子量10,000~1,000,000の範囲のブロック共重合体を、Aブロックのガラス転移温度を越える温度で所望の形状に成形し、Aブロックのガラス転移温度未満で上記形状とは異なる形状に再成形することを特徴とする形状記憶性樹脂成形体の製造方法に関

するものである。

ここでブロック共重合体構造の具体例としては、  
一般式、



で示される鎖状ブロック構造、星形ブロック構造もしくはグラフト型ブロック構造を挙げることが出来る。

上記の式中、 $n$  は 1 以上、10 以下の整数であり、 $m$  は 2 以上、10 以下の整数であり、 $X$  は末端カップリング剤であり、各 A ブロックおよび各 B ブロックはそれぞれ同一構造でも、異なる構造でも

さらにAブロックの重量平均分子量の好ましい範囲は、1,000~100,000、さらに好ましくは、3,000~30,000の範囲である。過度に高い分子量は結果として得られるブロック共重合の分子量、ひいては溶融粘度を高いものとし、加工性の低下をきたす。また過度に低い分子量はブロック共重合体のAおよびBブロックの相分離構造が崩れるためか、得られる成形体の形状記憶性能が十分発揮されない。

またBブロックは共役ジエン化合物の単独重合体、共役ジエン化合物と他の共役ジエン化合物との共重合体、もしくは共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物の共重合体から成り、その共役ジエン単位の不飽和結合の50モル%以上が水素付加物であり、25℃における結晶化度がB重合体ブロックの5重量%以上、かつその結晶の少なくとも50重量%はAブロックのガラス転移温度未満で溶融するものである。Bブロックが共重合体の場合その結合様式はランダム共重合、テーパー共重合等の如何なる共重合様式でも構わず、特に限定し

構わない。Aブロックはビニル芳香族化合物の単独重合体、ビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物との共重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体、もしくはそれらの水素付加物から成る。Aブロックが共重合体の場合その共重合様式はランダム共重合、交互共重合、テーパー共重合等の如何なる共重合構式でも構わず、特に限定しない。特にAブロックがビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体もしくはその水素付加物の場合、好ましいビニル芳香族化合物もしくはその水素付加物の含率は70重量%以上である。またAブロックのガラス転移温度は50℃以上でなければならず、好ましくは65℃以上かつ250℃以下、さらに好ましくは80℃以上かつ200℃以下である。ガラス転移温度が50℃未満になると、記憶させた形状の常温における自然緩和が顕著に起り、形状記憶特性が低下して好ましくない。またガラス転移温度があまりに高いと汎用的なプラスチック加工機による樹脂の加工が困難になり、場合によっては好ましくない。

ない。特にBブロックが共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体の水素付加物の場合、好ましい共役ジエンおよびその水素付加物の含率は70重量%以上である。また共役ジエン単位の不飽和結合の50モル%以上は水素付加物でなければならず、好ましい水素付加率は75モル%以上、さらに好ましくは95モル%以上、最も好ましくは98モル%以上である。水素付加率が50モル%未満では得られるブロック共重合体に十分な結晶性を付与出来ず、形状記憶性能も発現しない。また水素付加率が98モル%以上になると、得られる成形体の耐熱性、耐候性が著るしく向上し、特に好ましい。さらに25℃におけるBブロックの結晶化度は5重量%以上でなければならず、好ましい結晶化度は10重量%以上、さらに好ましくは30重量%以上である。結晶化度が5重量%未満では重合体が顕著にゴム弾性を示すことになり、形状の記憶付与が困難になる。またその25℃における結晶の少なくとも50重量%はAブロックのガラス転移温度未満で溶融するものでなければならない。好まし

くは80重量%、さらに好ましくは95重量%がAブロックのガラス転移温度未満で結晶が溶融するものである。50重量%以上の結晶の溶融温度がAブロックのガラス転移温度を越えると、得られる成形体の形状記憶性能が著しく低下する。またBブロックの好ましい重量平均分子量の範囲は2,000～500,000、さらに好ましくは4,000～200,000の範囲である。過度に高い分子量は結果として得られるブロック共重合体の分子量、ひいては溶融粘度を高いものとし、加工性の低下を来す。また過度に低い分子量はブロック共重合体のAおよびBブロックの相分離構造が崩れるためか、得られる成形体の形状記憶性が十分発揮されない。

全体としてのブロック共重合体の重量平均分子量は10,000～1,000,000の範囲でなければならぬ。好ましい重量平均分子量は15,000～300,000、特に好ましくは20,000～150,000の範囲である。過度に高い分子量は溶融粘度を高いものとし、加工性の低下を来す。また過度に低い分子量は強

構造を規定するブロック数に関するnは1～10、好ましくは1～5の範囲であり、星型重合体における枝数を示すmは2～10、好ましくは2～4の範囲である。またnおよびmが異なる数の重合体の混合物であっても構わないことは当然である。

これらのブロック共重合体を製造するにあたって用いられる好ましいビニル芳香族化合物の例としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレンを挙げることが出来る。また用いられる好ましい共役ジエン化合物の例としては1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ヘキジエンを挙げることが出来る。特に好ましいビニル芳香族化合物はスチレンである。特に好ましい共役ジエン化合物は1,3-ブタジエンであり、かつ1,3-ブタジエンの結合様式が80%以上の1,4-結合の場合である。

本発明の形状記憶性樹脂成形体の製造方法にお

度、剛性等の樹脂としての性能を低下させて好ましくない。またAおよびBブロックの組成比は、Aブロックの含有率が好ましくは5～70重量%、さらに好ましくは10～60重量%、特に好ましくは20～45重量%の範囲である。AおよびBブロックの組成比がこの範囲外では記憶性能を十分発現出来ない。

本発明の形状記憶性樹脂成形体の製造方法において用いられるブロック共重合体は、公知技術の応用によって得ることが出来る。例えば特公昭40-23798号公報、特公昭40-24914号公報又は特公昭46-3990号公報等に示される方法により、対応するビニル芳香族化合物および共役ジエン化合物から選ばれる単量体もしくはその混合物をアニオン重合法等により順次重合し、必要により各種のポリマー反応を行った後、例えば特開昭58-109515号公報又は特公昭63-4841号公報に示される方法により、不飽和結合に対して水素付加反応を行うことによって得ることが出来る。

本発明において用いられるブロック共重合体の

いて用いられるブロック共重合体は、その構造の故に、各温度域において次の如き温度依存性を示す。

すなわち、(I) Aブロックのガラス転移温度を越える温度では、重合体は全体として完全に溶融、軟化した状態にあり、塑性流動性を示す。それ故ブロック共重合体は各種の汎用的プラスチック加工機による加工および射出成形、押出成形が容易に行える。(II) Aブロックのガラス転移温度以下かつBブロックの結晶融点を越える温度域では、ブロック共重合体は相分離構造にある。Bブロックは溶融したゴム相のままであり、かつAブロックは樹脂化して、ゴム相のポリマー鎖を網目化する架橋点として働く。このため、この温度領域では重合体は全体として架橋ゴムの性質を示し、加えられた力により歪みは緩和せず、実質的に完全に保持されることになる。(III) Bブロックの融点以下の温度では、重合体の各ブロックは結晶化もしくはガラス化することになり、重合体全体として硬化した樹脂的性質を示すことになり、歪み

は凍結される。

それ故に、本発明によって得られる形状記憶性樹脂成形体は、前述の特定構造のブロック共重合体をAブロックのガラス転移温度を越える温度、好ましくはさらに20℃以上高い温度で所望の形状に成形し、Aブロックのガラス転移温度未満、好ましくはAブロックのガラス転移温度未満かつBブロックの25℃における結晶の50%以上が熔融する温度、さらに好ましくは結晶の90%以上が熔融する温度以上で、上記形状とは異なる形に再成形し、変形を保持したまま常温に冷却することによって製造することができる。このようにして得られた形状記憶性成形体は、再度Bブロックの結晶の大部分が熔融する温度に加温すると、凍結された歪みは解放されて形状が回復することになる。

本発明の形状記憶性樹脂成形体の製造方法においては、上述のブロック共重合体を単独で用いることが一般には好ましいが、ブロック共重合体製造時に生成する重合体鎖中にA-B-Aブロック構造を含まない不完全なブロック共重合体、例え

ばAブロックもしくはBブロックのみから成る重合体、またはA-BもしくはB-A-B型ブロック共重合体を含むものであっても構わない。しかしながら、この場合でも本発明の特許請求の範囲に規定するブロック共重合体が、少なくとも30重量%含まれていなければ本発明の目的とする形状記憶性能を十分発現出来ない。

また本発明において用いられるブロック共重合体は、本発明の目的を損わない範囲で、特許請求の範囲に規定する以外のブロックや官能基を重合体鎖中に含むものであっても構わない。場合によっては、これらを含むことにより、他の重合体や充填剤との混和性が大幅に改良される。

さらに用途によっては樹脂材料の形状記憶性能、軟化温度、剛性、強度、耐衝撃性、成型性等を改良するためには、他の重合体との混合物であることが好ましい場合がある。但し、この場合においても上記ブロック共重合体が重合体成分として、少なくとも30重量%以上含まれていなければ本発明の目的とする効果は十分発現し得ない。

混合出来る重合体の特に好ましい例としては、ガラス転移温度 100℃以上の芳香族核を含む重合体および25℃～200℃の範囲に融点を有する結晶性の重合体が挙げられる。具体的な例としては、前者としてスチレン重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン重合体、スチレンと $\alpha$ -メチルスチレンの共重合体、その他各種アルキル置換スチレン重合体、スチレンとジフェニルエチレン共重合体、ポリフェニレンエーテル類、スチレンとブタジエンの共重合体、スチレンとイソプレンの共重合体を挙げる事が出来る。また後者の具体的な例としては、エチレン重合体、各種 $\alpha$ -オレフィン重合体、エチレン・プロピレン共重合体、トランスイソプレン重合体、トランスブタジエン重合体、各種ポリアミド樹脂、各種ポリエステル樹脂を挙げる事が出来る。

またさらに、上記重合体成分の他に硬度や可塑性等を調整するために、必要により無機充填剤や可塑剤を配合することができる。また、重合体樹脂材料に添加する一般的な添加剤である安定剤や

顔料等は、本発明の場合でも従来樹脂材料と同様に適宜添加することができる。

使用される無機充填剤の量は、重合体成分 100重量部当たり1～100重量部である。無機充填剤の例としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、タルク、マイカ、ベントナイト等が挙げられる。100重量部を越える無機充填剤の使用は、得られる形状記憶性樹脂成形体の形状記憶性能や耐衝撃性を低下させることになり、好ましくない。

使用される可塑剤の量は、通常重合体成分 100重量部当たり1～20重量部の範囲である。可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ブチルステアレート、ブチルエポキシステアレート、トリ-(2-エチルヘキシル)ホスフェート等が挙げられる。

本発明の成形体の形状は、その用途によって各種に変わり得るものであり、特に規定しない。又、その用途は本形状記憶性樹脂成形体の特徴である

形状記憶性能が発揮し得る全ての用途に使用できる。具体的な用途の例としては、玩具類、異形パイプの接合材、パイプの内部ラミネート材、ライニング材、締め付けピン、ギプス等の医療器材、文具教材、造花、人形、コンピューター用ドットプリンターのロールの内部ラミネート、防音剤、自動車バンパー等の衝撃吸収後の変形回復を必要とする部材、住宅用の間仕切りの間隙防止剤、未使用時には折りたたんでおき、使用時に形状を回復させて使用する携帯用容器、カップリング等の機械的デバイス、各種熱収縮性チューブ等が挙げられる。

#### [発明の効果]

以上詳述した如く、本発明によって汎用のプラスチック加工機による加工が容易で、形状記憶特性に優れ（形状回復率が高く、かつ形状の自然回復がほとんど起らない）、かつ強度、耐熱、耐候性等の樹脂性能に優れるという特徴を有する形状記憶性成形体を容易に製造することが可能となった。

の混合モノマー、1,3-ブタジエンとする他は実施例1～3と同様に行い、B-A-B構造に対応する直鎖ブロック共重合体を得た。

(4) 実施例4の重合体は、シクロヘキサンを溶媒としてブチルリチウムによるアニオン重合法により $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンの混合モノマー、1,3-ブタジエンを順次重合し、炭酸ジフェニルにて末端カップリング反応し、得られた重合体のオレフィン部の不飽和結合に対して水素付加反応を行うことにより(A-B)<sub>3</sub>X構造に対応する星型ブロック共重合体を得た。

(5) 実施例5の重合体は、シクロヘキサンを溶媒としてブチルリチウムによるアニオン重合法により、スチレンとブタジエンの混合モノマーを重合した後、再度スチレンとブタジエンの混合モノマーを重合し、得られた重合体のオレフィン部の不飽和結合に対して水素付加反応を行うことにより、テーパー共重合構造を有するB-A-B-A構造に対応する直鎖ブロック共重合体を得た。

(6) 実施例6の重合体は、シクロヘキサンを溶

#### [実施例]

以下に実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

まず、使用する重合体の製造法について説明する。

(1) 実施例1～3の重合体は、シクロヘキサンを溶媒としてブチルリチウムによるアニオン重合法により、 $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンの混合モノマー、1,3-ブタジエン、再度 $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンの混合モノマーを順次重合し、得られた重合体のオレフィン部の不飽和結合に対して水素付加反応を行うことにより、A-B-A構造に対応する直鎖ブロック共重合体を得た。

(2) 比較例1の重合体は、溶媒としてシクロヘキサンとテトラヒドロフランの混合溶媒を用いる他は実施例1～3と同様に行い、非結晶性のA-B-A構造対応の直鎖ブロック共重合体を得た。

(3) 比較例2の重合体は、モノマーの重合順を1,3-ブタジエン、 $\alpha$ -メチルスチレンとスチレン

媒として、重合体鎖の片末端に芳香族ビニル基を有するポリスチレン系マクロマーと2重量%のイソブレンと98重量%の1,3-ブタジエンから成る共役ジエン系混合モノマーを、バリウム-ジ-tertブトキシドを助触媒としてブチルリチウムによりアニオン重合し、得られた重合体のオレフィン部の不飽和結合に対して水素付加反応を行

うことにより、
$$\text{B} \begin{array}{c} \text{---} \text{B} \text{---} \text{B} \\ | \quad | \\ \text{A} \quad \text{A} \end{array} \quad (\text{平均 } n =$$

2.5)の構造に対応するグラフト型のブロック共重合体を得た。以上で得たブロック重合体の構造および特性の分析結果を表-1に示す。その重合体の熔融流動性、射出成形性および射出成形シートの基本樹脂性能の評価結果を表-2に示す。

又、得られた射出成形シートを1軸延伸することによって再成形して得た形状記憶性樹脂成形体の極めて優れた形状記憶性能を同じく表-2に示す。



表 - 1

実験番号	目標ブロック構造	重合体各ブロックの構造および特性									
		目標構造の ブロック共重合体		Aブロック			Bブロック				
		重量含有率 (%)	重量平均 分子量 (万)	Aブロック の重量分率 (%)	重量平均 分子量 (万)	ガラス 転移温度 (℃)	1,2-結合 含有率 (%)	水素付加率 (モル%)	重量平均 分子量 (万)	結晶化度 (重量%)	結晶の50%が 溶解する温度 (℃)
実施例-1	A-B-A	97	3.1	40	0.62	110	12	99	1.9	29	93
" 2	"	96	4.4	28	0.61	110	12	100	3.2	31	95
" 3	"	94	10.3	16	0.82	115	12	100	8.7	32	96
" 4	(A-B) <sub>3</sub> X	91	4.4	31	0.46	105	12	99	1.1	31	94
" 5	A-B-A-B	92	4.8	30	0.72	105	12	99	1.7	30	94
" 6	$\begin{array}{c} B \quad B \quad B \\   \quad   \quad   \\ A \quad A \quad A \end{array} 2.5$	70	8.2	29	0.68	98	15	98	1.3	21	74
比較例-1	A-B-A	95	4.7	30	0.70	110	12	100	3.3	0	非結晶性
" 2	B-A-B	95	4.7	28	1.4	105	12	100	1.7	33	96

表 - 2

実験番号	メルトインデックス	基 本 物 性		形状記憶率 (%)	射出成形性
		硬 さ	破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )		
実施例-1	31	57	160	90	良好
" 2	7.7	61	350	97	極めて良好
" 3	0.1	63	410	100	良好
" 4	4.8	62	330	98	良好
" 5	8.2	60	270	94	極めて良好
" 6	0.6	60	280	98	良好
比較例-1	7.2	18	250	*	良好
" 2	6.5	59	120	35	良好

\* 室温において、ゴム弾性を有するため、形状が固定出来ず、測定できなかった。

### 分析、測定条件

(a) 目標構造のブロック共重合体の重量含有率およびその分子量は、GPC測定データーのピーク処理により求めた。

(b) Aブロックの重量分率は、水添前重合体の赤外分光光度計測定データーをハンブトン法\* 処理することにより求めた。

(c) AブロックおよびBブロックの重量平均分子量は、GPC測定データーおよび重合体組成データーより求めた。

(d) ガラス転移温度、結晶化度および結晶溶解温度は、示差熱分析計により求めた。

(e) ブタジエン部の1,2-結合含率は、水添前重合体の赤外分光光度計データーをハンブトン法処理することにより求めた。

(f) 水素付加率は、プロトンNMRにより解析した。

\* R. R. HAMPTON, Analytical Chemistry, Vol.21, No. 8, 1949.

重合体評価条件

- (a) メルトインデックスは、ASTM D 1238-57T のG条件により測定した。
- (b) 硬さは、ASTM D 1484-59T による25℃のショアー デュロメーターDにより測定した。
- (c) 破断強度および破断伸びは、設定温度 230℃、金型温度40℃の射出成形機にて、シート状成形体を打ち、JIS K-7113に従い、2号形試験片、引張り速度Gにより測定した。
- (d) 形状記憶率は、2 mm厚、幅5 mmの上記と同様の条件の射出成形によって得たシート状成形体を97℃にて 100% (2倍長) に一軸延伸し、これを延伸したまま、すぐさま室温まで冷水にて冷却することによって形状を固定し、形状記憶性樹脂成形体を得た。次いで、得られた形状記憶性樹脂成形体を97℃の熱水で2分間加熱することで形状を回復させ、その延伸幅に対する収縮幅 (回復幅) の割合を測定し形状記憶率とした。
- (e) 射出成形性は、射出成形機設定温度 230℃、金型温度40℃にてシート状成型体を打ち、その成

形体の表面状態、寸法安定性により成形性を判断した。

特許出願人 旭化成工業株式会社  
代理人 弁理士 野崎 鉄也